©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über Bromderivate des Resorcins.

Von **Josef Zehenter.**

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1887.)

I. Monobromresorcin.

In der Mittheilung „über einige Derivate der α-Dioxybenzoesäure" (Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1881, p. 468) wurde zum Schlusse erwähnt, dass die Monobrom-α-Dioxybenzoesäure beim Kochen mit Wasser zerfällt, indem sich hiebei deutlich Kohlendioxydentwicklung nachweisen lässt. Da das Studium der analogen Reaction bei der zweifach gebromten Säure die Bildung eines Dibromresorcins ergeben hatte, so liess sich erwarten, dass auch aus der Monobrom-α-Dioxybenzoesäure ein Monobromresorcin gebildet würde. Wie aus Folgendem hervorgeht, wurde diese Annahme durch die Untersuchung vollkommen bestätigt.

Die Darstellung der Monobrom-α-Dioxybenzoesäure wurde im Wesentlichen nach der in der obigen Abhandlung gegebenen Vorschrift ausgeführt, nur zeigte es sich dabei, um die Bildung schmieriger, die Reinigung des Präparates erschwerender Producte hintanzuhalten, vortheilhaft, sowohl die Bereitung der ätherischen Lösungen der α-Dioxybenzoesäure und des Broms, als auch die Mischung beider Lösungen bei möglichst niederer Temperatur vorzunehmen, sowie es sich auch empfiehlt den Rückstand, der nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibt, gut abzupressen.

Berücksichtigt man diese Vorsichtsmassregeln, so kann man die früher angegebene zeit- und substanzraubende Reinigungsmethode der Extraction mit Chloroform gänzlich umgehen und genügt ein zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Wasser, um vollkommen reine Monobrom-α-Dioxybenzoesäure zu erhalten.

Zur Abspaltung des Kohlendioxyds wird die Säure mit der fünfzigfachen Wassermenge durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht (in der Regel wurden 20 Gramm Säure mit einem

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Liter Wasser durch 24 Stunden erhitzt), hierauf die meist stark gelb gefärbte, schwach sauer reagirende Flüssigkeit nöthigenfalls filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure gut angesäuert und dann mit Äther ausgezogen.

Die das gebildete Monobromresorcin, als auch die geringen Mengen unzersetzter Säure enthaltende ätherische Lösung wird zur Entfernung der letzteren öfters mit verdünntem kohlensauren Ammoniak durchgeschüttelt und nach Trennung von der alkalischen Lösung langsam verdunstet. Erst nach verhältnismässig langer Zeit scheidet sich eine feste, krystallinische Masse aus, welche man zur Reinigung möglichst gut abpresst, dann in wässeriger Lösung mit ein bis zwei Tropfen Bleiessig versetzt, den entstandenen flockigen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Die beinahe farblose Flüssigkeit wird nochmals mit Äther extrahirt, der nach dem Verdunsten, das schliesslich im Vacuum vorgenommen wird, eine noch schwach gelb gefärbte Krystallmasse hinterlässt, die mehr oder weniger warzenförmig gruppirt erscheint.

Die so gereinigte Substanz ergab bei der Analyse Zahlen, welche einem Monobromresorcin entsprechen.

	$C_6H_3Br(OH)_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	38·09	37·93	38·47	—	—
H	2·65	2·83	2·68	—	—
Br...	42·33	—	—	42·23	42·12

Der Körper enthält kein Krystallwasser, ist bereits im Vacuum etwas flüchtig, was sich auch durch einen schwach stechenden Geruch zu erkennen gibt. In Wasser ist es sehr leicht löslich, krystallisirt aus demselben ähnlich wie aus Äther, in warzenförmigen Krystallaggregaten, die unter dem Mikroskope aus säulenförmigen Gebilden zusammengesetzt erscheinen. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. In Äther ist das Monobromresorcin ebenso leicht wie in Wasser löslich, dagegen schwerer in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 91°. Durch Sublimiren im Kohlensäurestrom lässt es sich nicht reinigen, es findet dabei eine weitergehende Zersetzung statt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die wässerige Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid eine blau-violette Färbung, welche nach längerer Zeit einem rothbraunen Niederschlag Platz macht. Mit neutralem, wie mit basisch essigsaurem Blei entsteht ein weisser Niederschlag, der sich aber, besonders im Überschuss des ersteren Fällungsmittels, beim Kochen grösstentheils wieder auflöst; alkalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt, alkalische Kupferlösung hingegen ändert nur ihre Farbe ohne einen Niederschlag abzuscheiden. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des Monobromresorcins einen deutlichen Niederschlag, der sich bald in Form feiner Nadeln absetzt und seinen qualitativen Eigenschaften nach Tribromresorcin ist. Unterchlorigsaures Natron oder Chlorkalklösung ruft eine rothe, bald verblassende Färbung hervor, Ammoniak färbt sowohl die wässerige Lösung als auch das feste Monobromresorcin grasgrün bis bläulich.

Mit der dreissigfachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 250° erhitzt, wird sämmtliches Brom quantitativ als Bromwasserstoff ausgelöst; der Röhreninhalt stellt eine harzartige, in alkalischer Lösung stark fluorescirende Masse dar.

Noch leichter geht die Bromabspaltung bei Gegenwart eines Alkalis oder einer Säure vor sich.

Versuche durch Einwirkung von Ätznatron, Ätzkali, Natriumamalgam zu einem Trioxybenzol oder einem Diresorcin zu gelangen, schlugen sämmtlich fehl, wie auch die Einwirkung von Cyankalium, Cyansilber und kohlensaurem Ammon nicht im erwarteten Sinne verlief.

Bei sämmtlichen Versuchen trat starke Braunfärbung des Reactionsproductes ein und es liessen sich aus demselben keine krystallisationsfähigen Körper isoliren.

Erhitzt man einen Theil Monobromresorcin, in der dreissigfachen Menge Wasser gelöst, mit fünf Theilen doppeltkohlensaurem Kali unter Zusatz von zwei Theilen Zinnchlorür in einem Kolben am Rückflusskühler, so unterbleibt die Braunfärbung und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich neben Resorcin die aus demselben sich bildende α-Dioxybenzoesäure nachweisen.

Was schliesslich die Ausbeute an reinem Monobromresorcin aus seiner Muttersubstanz, der einfach bromirten α-Dioxybenzoe-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

säure, anlangt, so betrug dieselbe in der Regel 50—60 Procent der theoretisch verlangten Menge.

II. Dibromresorcin.

Um das im Vorhergehenden besprochene Monobromresorcin direct zu erhalten, wurden unter den verschiedensten Verhältnissen Brom und Resorcin zusammengebracht, aber alle diese Versuche führten nicht zum gewünschten Resultate, lehrten jedoch eine einfache und rasche Darstellungsweise eines Dibromresorcins kennen, das im Nachfolgendem beschrieben werden soll.

Wird pulverisirtes Resorcin in Schwefelkohlenstoff vertheilt und hierauf Brom, in demselben Mittel gelöst, in einer Menge, wie sie einer einfachen Bromirung des ersteren entsprechen würde, zugegeben, so tritt rasch Entfärbung der zuerst braungelb gefärbten Flüssigkeit ein, der grösste Theil des Resorcins löst sich und reichliche Mengen von Bromwasserstoffdämpfen treten auf. Filtrirt man rasch ab, so erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit, je nach der Menge des angewandten Schwefelkohlenstoffes, die klare Lösung zu einem Krystallbrei, der nun zunächst gut abgepresst wird, worauf derselbe nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser eine schön weisse, aus langen Nadeln bestehende Substanz darstellt.

Die Analyse des im Vacuum getrockneten Körpers ergab Zahlen, welche ein Dibromresorcin verlangt.

	$C_6H_2Br_2(OH)_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	26·86	27·19	27·20	—	—
H	1·49	1·77	1·72	—	—
Br	59·70	—	—	59·49	59·94

Die lufttrockene Substanz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches es beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure verliert.

	$C_6H_2Br_2(OH)_2 + H_2O$	Gefunden	
		I.	II.
H_2O.....	6·29	6·32	6·31

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In kaltem Wasser ist dieses zweifach gebromte Resorcin ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem löslich; die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rein blaue, erst nach längerer Zeit einem dunkeln Niederschlage Platz machende Färbung, mit neutralem und basisch essigsaurem Blei weisse, flockige, selbst unter dem Mikroskope nicht krystallinisch erscheinende Fällungen, mit Chlorkalklösung eine violette Färbung, die aber sofort in Roth und schliesslich in Gelb übergeht. Bromwasser ruft in der Lösung einen aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlag hervor, der seinen qualitativen Eigenschaften nach dem Tribromresorcin entspricht.

In Alkohol und Äther ist das Dibromresorcin leicht löslich, ebenso in Kali- und Natronlauge, aus welcher Lösung es durch Salzsäure in Form von feinen, weissen Nadeln wieder ausgefällt wird. Im Kohlensäurestrom ist es bei einer Temperatur von 120 bis 130° fast ohne Zersetzung sublimirbar, sein Schmelzpunkt liegt bei 110—112°, welche Temperatur auch für die durch Sublimation erhaltenen Krystalle gilt.

Die Ausbeute an Dibromresorcin nach der vorher angeführten Darstellungsweise war aber ziemlich gering und um dieselbe zu verbessern, wurde nun Brom in grösserer Menge angewendet. Beim Zusammenbringen von Resorcin und Brom in dem Gewichtsverhältnisse, wie es der Gleichung $C_6H_6O_2 + 4Br = C_6H_4Br_2O_2 + 2BrH$ entspricht, erfolgt schon theilweise Bildung von Tribromresorcin; gibt man aber bei gut gekühltem Reactionsgefässe und bei Verwendung reichlicher Mengen von Schwefelkohlenstoff Brom in etwas geringerer Menge zu, nämlich so lange, als noch rasch Entfärbung eintritt, so verläuft der Process glatter und nach dem raschen Abfiltriren des unzersetzt gebliebenen Resorcins scheidet sich das Dibromresorcin reichlich aus der Flüssigkeit aus. Hiebei erwies es sich als vortheilhaft, nicht zu grosse Mengen von Resorcin auf einmal zu verarbeiten.

Nach dieser Versuchsabänderung kam die Ausbeute an Dibromresorcin der theoretisch verlangten ziemlich nahe. Auch bei Verwendung von Eisessig an Stelle von Schwefelkohlenstoff wurde dasselbe Product erhalten, jedoch ist letzteres Lösungsmittel entschieden vorzuziehen.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Versuche aus dem Dibromresorcin zu gut charakterisirten Abkömmlingen zu gelangen, scheiterten wie beim Monobromresorcin, wie sich überhaupt das erstere dem letzteren in vieler Beziehung analog verhielt. So lieferte die Substanz in wässeriger Lösung mit doppeltkohlensaurem Kali unter Zusatz von Zinnchlorür gekocht, α-Dioxybenzoesäure, Säuren und Alkalien lösen beim Kochen, selbst wenn sie nur in geringer Menge vorhanden sind, Brom aus, wie auch Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre bei einer Temperatur von 200° in ähnlicher Weise einwirkt.

Das hier besprochene, direct erzeugte Dibromresorcin unterscheidet sich von den bereits bekannten, dem α-Dibromresorcin,[1]) dargestellt aus dem Eosin und dem β-Dibromresorcin,[2]) gewonnen aus der Dibrom-α-Dioxybenzoesäure, durch seinen höheren Schmelzpunkt, seine rein blaue, erst nach längerer Zeit verschwindende Eisenreaction, wie auch durch seine leichtere Löslichkeit in Wasser.

Bei dieser Gelegenheit habe ich auch die beiden oben erwähnten auf indirectem Wege gewonnenen Dibromresorcine nochmals dargestellt und genau verglichen, wobei sich ihre vollständige Übereinstimmung in den qualitativen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt (α-Dibromresorcin schmilzt bei 92—93°, β-Dibromresorcin bei 83—85°) ergab. Sublimirt man jedoch beide Substanzen im Kohlensäurestrom und vergleicht die Schmelzpunkte der Sublimate miteinander, so stellt sich nur mehr ein Unterschied von 1—2° heraus, was auf die Möglichkeit deutet, dass diese beiden Körper identisch sind.

---

[1] Hofmann, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft 1875, S. 64 und Baeyer, Ann. der Chemie 183. Bd., S. 57.

[2] Zehenter, Monatshefte f. Chemie, Jahrg. 1881, 479.